

# XP-002151150

AN \*\*\*1991:128806\*\*\* CAPLUS  
 DN 114:128806  
 TI Cosmetic microcapsules containing dibenzoylmethane derivatives as  
 ultraviolet light absorbents  
 IN Shimai, Yoshiyuki  
 PA Pias Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM B01J013-02  
 ICS A61K007-00; A61K007-42; C09K003-00  
 CC 62-4 (Essential Oils and Cosmetics)

FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 02251240	A2	19901009	JP 1989-72234	19890324
OS	MARPAT 114:128806				
GI	Diagram(s) available in offline prints and/or printed CA Issue.				
AB	A microcapsule contg. UV absorbent is prepd. by encapsulating dibenzoylmethane derivs. (I) with silica (in I, X and Y are C1-18 alkyl, alkoxy, carboxyl group, or halo; m and n are 0-3; k + l = 1-4). Thus, a cosmetic powder foundation was prepd. contg. 25% by wt. microcapsules prepd. by encapsulating 4,4'-dihydroxydibenzoylmethane with silica (av. diam. 1.2 .mu.m).				
ST	dibenzoylmethane UV absorbent cosmetic; microcapsule UV absorbent cosmetic				
IT	Cosmetics (microcapsules, contg. dibenzoylmethane derivs. as UV absorbents)				
IT	Sunburn and Suntan (sunscreens, dibenzoylmethane devivs. as, microcapsules contg., for cosmetics)				
IT	33976-92-0 52046-73-8, 4-Hydroxy-4'-methoxydibenzoylmethane 84314-36-3, 2,4'-Dihydroxydibenzoylmethane RL: BIOL (Biological study) (as UV absorbent, microcapsules contg., for cosmetics)				
IT	7631-86-9, Silica, biological studies RL: BIOL (Biological study) (dibenzoylmethane deriv. microencapsulated with, as UV light absorbent for cosmetics)				

# ULTRAVIOLET ABSORBER INCLUDED MICROCAPSULE, PREPARATION THEREOF AND COSMETICS CONTAINING SAME MICROCAPSULE

Patent Number: JP2251240  
Publication date: 1990-10-09  
Inventor(s): SHIMAI YOSHIYUKI  
Applicant(s):: PIAS ARISE KK  
Requested Patent: JP2251240  
Application Number: JP19890072234 19890324  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01J13/02 ; A61K7/00 ; A61K7/42 ; C09K3/00  
EC Classification:  
Equivalents:

## Abstract

**PURPOSE:** To enhance the absorption and shielding effect of ultraviolet rays harmful to the skin by forming a microcapsule by including a specific dibenzoylmethane derivative in a spherical particle having a mean particle size of 0.1-30 $\mu$ m based on silica.

**CONSTITUTION:** A dibenzoylmethane derivative represented by formula I (wherein X and Y are respectively same or different and a 1-18C alkyl group, an alkoxy group, a carboxyl group or halogen, m and n are an integer of 0-3 and k+1 is an integer of 1-4) is dissolved in an aqueous solution of alkali metal silicate. This aqueous solution and an org. solvent whose solubility to water and the dibenzoylmethane derivative is 5% or less are mixed to prepare a W/O type emulsion. After an acidic aqueous solution is compounded with this emulsion, said emulsion is filtered, washed with water and dried to prepare an ultraviolet absorber included microcapsule composed of a spherical fine particle having a mean particle size of 0.1-30 $\mu$ m.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

*Translation from the Japanese, annexed amendments reincorporated in the body of the patent.*

[19] JAPANESE PATENT OFFICE (J.P.)

[11] Publication no.: H2-251240

[43] Publication date: 09/10/1990

[12] **PUBLISHED, UNEXAMINED JAPANESE  
PATENT APPLICATION (A)**

[51] Int. Cl.5: B01J -13/02, AG1K 7/00, 7/42, CO9K 3/00

Request for examination not filed

Number of claims: 3

---

[54] Title of the Invention: **Microcapsules enclosing a UV filter, their preparation process and cosmetic containing said microcapsules.**

[21] Application no.: H1-72234

[22] Date of filing: 24/03/1989

[71] Applicant(s): PIAS CORPORATION

21-3, Toyasaki 3-chôme, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

[72] Inventor(s): Y. SHIMAI

[74] Representative(s): N. FUJIMOTO - patent agent

---

## Subject of the Invention

### 1. Title of the Invention

Microcapsules enclosing a UV filter, their preparation process and cosmetic containing said microcapsules.

### 2. Claims

1. Microcapsules enclosing a UV filter characterized in that a dibenzoylmethane derivative corresponding to the general formula:

#### *Formula (1)*

(in which the m X and n Y designate identical or different alkyl groups of 1 to 18 carbons, alkoxy groups, carboxyl groups or halogens, m and n are integers between 0 and 3, and k+1 is an integer between 1 and 4] is enclosed in spherical microparticles, of mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu$ n, made principally of silica.

2. Process of preparation of microcapsules enclosing a UV filter characterized in that a dibenzoylmethane derivative corresponding to the general formula

#### *Formula (1)*

(in which the m X and n Y designate identical or different alkyl groups of 1 to 18 carbons, alkoxy groups, carboxyl groups or halogens, m and n are integers between 0 and 3, and k+1 is an integer between 1 and 4] is enclosed in spherical microparticles, of mean diameter of between 0 and 30  $\mu$ n, made principally of silica, this by a process that consists in dissolving said dibenzoylmethane derivative in an aqueous solution of an alkali metal salt of silicic acid, mixing the aqueous solution obtained with an organic solvent whose solubility in relation to the water and the said dibenzoylmethane derivative does not exceed 5% in order to obtain a W/O type emulsion, then mixing with said emulsion an acid aqueous solution that can form insoluble precipitates in the water by neutralization of the alkali solutes of said alkali metal salt of silicic acid and dibenzoylmethane derivative, then if necessary filtering, water wash and drying.

3. Cosmetic, characterized in that it contains microcapsules obtained by enclosing a dibenzoylmethane derivative corresponding to the general formula:

#### *Formula (1)*

(in which the m X and n Y designate identical or different alkyl groups of 1 to 18 carbons, alkoxy groups, carboxyl groups or halogens, m and n are integers between 0 and 3, and k+1 is an integer between 1 and 4] in spherical microparticles, of mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu$ n, made principally of silica.

### 3. Description of the Invention

#### [Field of Application]

This invention concerns microcapsules enclosing a UV filter, a process of preparation of said microcapsules, and a cosmetic containing said microcapsules enclosing a UV filter.

### **[State of the Art]**

It is well known that ultraviolet radiation has all types of effects on skin.

UVB radiation (290-320 nm) causes the appearance of skin lesions (erythema, vesicles), followed, after the inflammatory reaction, by browning of the skin.

While UVA radiation (320-400 nm) rarely causes erythema, it does share the browning action of UVB radiation.

UV radiation also triggers skin pigmentations which take the form of stains and freckles, and favor aging and degeneration of the skin.

In order to remedy this, all kinds of filters were developed in the past that can absorb UV radiation; they are found in particular in the composition of cosmetics.

The concern of the cosmeticians was above all to intercept the UV radiation harming skin. Hence the use in the cosmetic formulae, with the aim of making them a screen, not only of the said UV filters (basically organic such as the derivatives of the paraaminobenzoates, benzotriazole, benzophenone, cinnamates, etc.) but also, for instance, of mineral pigments such as titanium dioxide or zinc oxide, which can reflect the UV radiation.

### **[Problems to be solved]**

(a) However, in the prior art, cosmetics incorporating organic UV filters do not always give good sensations on use. Sometimes these filters are also incompatible with the cosmetic bases.

Further, on skin, not only do the UV filters constitute in themselves direct skin irritation factors, but are sometimes at the origin of transitory irritations through the luminous energy that they absorb.

All UV filter based cosmetics of the prior art face one or other of these problems and are therefore reserved for specific uses.

(b) Cosmetics incorporating mineral pigments certainly avoid the problems of skin or other irritation type, but practice has proved that their screening power is insufficient, since it is a well-known fact that UV absorption does not constitute the prime motive for the use of pigments.

With mineral pigments whose grain size is in the interception range of visible radiation (sufficiently large diameter), the absorption of the cosmetic is particularly mediocre in the UV.

With micronized titanium dioxide, the UV screen effect is greater thanks to the dispersing action of the powder on light, but this dispersion is offset by the production of a white film. Further, the cosmetic lacks adhesion and spreadability on the skin, leading at the time of application to the accumulation of thick deposits and a non-transparent esthetic rendering.

In other words, until now there had been practically no success in developing cosmetics that could both screen the skin from UV radiation and satisfy the required conditions as regards in particular skin tolerance, compatibility etc.

This invention sets as a goal solution of the above-mentioned problems, proposing a cosmetic that constitutes a good filter and a good screen against

deleterious UV radiation on the skin, that offers excellent performances of skin tolerance, adhesion on skin, spreadability etc., and that gives remarkable sensation on use and impression of transparency.

**[Solution proposed]**

Following in-depth studies, the applicant discovered that this goal can be attained by encapsulation of a certain type of organic UV filter in a certain type of mineral spherical microparticles and incorporating the microcapsules thus obtained in the cosmetic; the applicant derived this invention from the aforesaid.

This invention in fact proposes, to attain its goal, microcapsules enclosing a UV filter, a process of preparation of such microcapsules, and a cosmetic containing such microcapsules.

The microcapsules according to the invention are characterized in that a dibenzoylmethane derivative corresponding to the general formula:

*Formula (1)*

(in which the m X and n Y designate identical or different alkyl groups of 1 to 18 carbons, alkoxy groups, carboxyl groups or halogens, m and n are integers between 0 and 3, and k+1 is an integer between 1 and 4] is enclosed in spherical microparticles, of mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu$ m, made principally of silica.

The microcapsule preparation process according to the invention is characterized in that the dibenzoylmethane derivative corresponding to the chemical structure described above is enclosed in spherical microparticles, of a mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu$ m, composed principally of silica, this by a process that consists in dissolving said dibenzoylmethane derivative in an aqueous solution of an alkali metal salt of silicic acid, mixing the aqueous solution obtained with an organic solvent whose solubility in relation to the water and the said dibenzoylmethane derivative does not exceed 5% in order to obtain a W/O emulsion, then mixing with said emulsion an acid aqueous solution that can form insoluble precipitates in the water by neutralization of the alkali solutes of said alkali metal salt of silicic acid and dibenzoylmethane derivative, then if necessary filtering, water wash and drying.

The cosmetic according to the invention is characterized in that it contains the microcapsules described above.

For the dibenzoylmethane derivative of the formula cited above, the following compounds for instance can be used:

- (a) 4,4'-dihydroxydibenzoylmethane
- (b) 4-hydroxy-4'-methoxydibenzoylmethane
- (c) 2,4'-dihydroxydibenzoylmethane
- (d) 2,4-dihydroxy-4'-methoxydibenzoylmethane
- (e) 2,4-dihydroxydibenzoylmethane
- (f) 4-hydroxydibenzoylmethane
- (g) 2,4,4'-trihydroxydibenzoylmethane
- (i) 4-hydroxy-4'-methyldibenzoylmethane

- (j) 2,4-dihydroxy-4'-chlorodibenzoylmethane
- (k) 4-hydroxy-4'-chlorodibenzoylmethane
- (l) 2,4'-dihydroxy-4-methoxydibenzoylmethane
- (m) 4-hydroxy-3'-carboxydibenzoylmethane

Obviously this list of examples from (a) to (m) is in no way limited.

For the alkali metal salt of silicic acid of the preparation process according to the invention, it is possible to use for instance sodium silicate JIS no. 1, sodium silicate JIS no. 2, sodium silicate JIS no. 3, sodium metasilicate, potassium silicate ( $K_2O \cdot nSiO_2$ , n between 2 and 3.8), etc.

For the organic solvent of said preparation process, one might cite inter alia aliphatic saturated hydrocarbons, such as n-hexane, decane, octane, etc., aromatic hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene, etc., alicyclic hydrocarbons such as cyclohexane, etc.

Obviously it is possible to use a single one of these organic solvents or to associate several varieties.

For the emulsifier of said preparation process, preferably non-ionic surfactants are used with an HLB of between 3.5 and 6.0. Among the most representative are sorbitan sesquioleate, sorbitan monooleate, polyoxyethylene sorbitan trioleate (POE), etc.

For the acid aqueous solution of said preparation process, use is made preferably of those that contain multivalent anions such as sulfate and phosphate ions, etc. For instance, when the dibenzoylmethane derivative is 4,4'-dihydroxydibenzoylmethane or 2,4'-dihydroxydibenzoylmethane, preferably an acid aqueous solution is chosen that presents at the end of the reaction a pH in the area of 6 and above all a concentration of 1.5 mol/L.

Obviously, the said alkali metal salt of silicic acid, organic solvent, emulsifier, acid aqueous solution etc., are not limited to the above-mentioned examples.

## [Mechanism of the Invention]

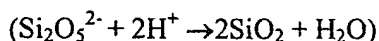
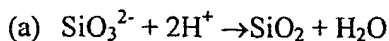
### (1) Preparation Mechanism

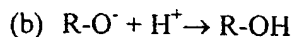
Fig. 1 describes the process of formation of the microparticles making up the microcapsules according to the invention.

Firstly, the dibenzoylmethane derivative is dissolved in an aqueous solution of an alkali metal salt of silicic acid; the aqueous solution obtained is then mixed with the organic solvent. A W/O type emulsion is obtained, whose discontinuous phase 1 is the liquid mixture of the dibenzoylmethane derivative and of aqueous solution of alkali metal salt of silicic acid, and whose continuous phase 2 is the organic solvent (Fig. 1-(a)).

This emulsion is then mixed with the acid aqueous solution.

The interface of the discontinuous phase 1 and the acid aqueous solution is then the seat of the following chemical reactions.





(R designates the dibenzoylmethane skeleton).

Where R is for instance 4,4'-dihydroxydibenzoylmethane, the reaction (b) becomes:



The process that occurs at the interface is thus a coprecipitation process deriving from the simultaneous occurrence of the two aforesaid chemical reactions.

However, since reaction (a) responds to faster kinetics than reaction (b), a fine film 3 of silica is formed firstly at the interface. Then, the interface reaction pattern progresses over time towards the inside of the internal water-phase to constitute a microcapsule 5 enclosing the product formed 4 (dibenzoylmethane derivative) in the silica.

(2) Prevention of elution of the encapsulated dibenzoylmethane derivative.

The microcapsules, consisting of a dibenzoylmethane derivative enclosed in spherical microparticles made principally of silica, which are obtained by the reaction mechanism described above, also contain a large fixed water fraction. It is therefore recommended to carry out drying at a temperature that is sufficiently high (at least 100°C) but that does not lead to the denaturation of the dibenzoylmethane derivative. This drying makes it possible to minimize the elution of the encapsulated dibenzoylmethane derivative.

Then, in order to attenuate even more this elution, it is possible to apply if necessary known surface treatments (treatment by silicone oils etc.).

### **[Examples of implementation]**

The invention will be better understood through reading examples of implementation.

#### Examples of implementation of microcapsules

##### Implementation example 1

Example of implementation of microcapsules of 4,4'-dihydroxydibenzoylmethane (example of dibenzoylmethane derivative according to the invention).

These microcapsules enclose 16.52% in weight of 4,4'-dihydroxydibenzoylmethane of formula [I] in spherical microparticles made principally of silica, and have a mean grain diameter of 1.2µm.



A plate is presented in annex of these microcapsules taken by scanning electronic microscope JSM-T220A of JEOL (accelerating voltage 30 kV, enlargement 10,000).



### Implementation example 2

Example of implementation of microcapsules of 44-hydroxy-4'-methoxydibenzoylmethane (example of dibenzoylmethane derivative according to the invention).

These microcapsules enclose 18.93% in weight of 4-hydroxy-4'-methoxydibenzoylmethane of formula [II] in spherical microparticles made principally of silica, and have a mean grain diameter of 1.3.1  $\mu\text{m}$ .



### Implementation example 3

Example of implementation of microcapsules of 2.4'-dihydroxydibenzoylmethane (example of dibenzoylmethane derivative according to the invention).

These microcapsules enclose 22.93% in weight of 2.4'-dihydroxydibenzoylmethane of formula [III] in spherical microparticles made principally of silica, and have a mean grain diameter of 1.7  $\mu\text{m}$ .



The grain diameter of the microcapsules according to the invention is not limited to that of the implementation examples described above. The only condition is that the mean grain diameter of the spherical microparticles making up the outside wall of the microcapsules is between 0.1 and 30  $\mu\text{m}$ .

### Reference example

The microcapsules of implementation examples 1 to 3 were subjected to UV absorption spectrum measurement and a sliding friction test.

#### (1) UV absorption spectrum

The test consisted in adding 10% of the weight of the sample powder (microcapsules of the examples described above) to medicinal Vaseline, proper dispersion by malaxation; then spreading the dispersion between two quartz slides to form a layer 15  $\mu\text{m}$  thick, and measuring the UV absorption spectrum.

We see that the microcapsules of the implementation examples described above have an absorption spectrum corresponding to that of the encapsulated dibenzoylmethane derivative, and that gives them a sufficient filtering power against UV radiation (Fig. 2).

#### (2) Sliding friction

The test consisted of applying a thin film of sample (microcapsules of the examples described above) on a polished glass slide, placing on it a flat glass slide supporting a weight of 200 g, exercising horizontal traction through a spring balance and measuring the tensile stress required to start the sliding. The results are given in Fig. 3.

We see that the sliding friction is less than with talc, sericite, iron sesquioxide, or titanium oxide, usual ingredients in cosmetics.

This is due certainly to the sphericity of the microcapsules that favors the rolling

effect in relation to ingredients such as talc.

#### Examples of implementation of the microcapsule preparation process

##### Implementation example 4

Example of implementation of the preparation process of the 4,4'-dihydroxydibenzoylmethane microcapsules of implementation example 1.

Dissolve 6.0 g of 4,4'-dihydroxydibenzoylmethane in 250 mL of a sodium silicate No. 1 0.8 mol/L solution, then pour this aqueous solution into 400 mL of a 5% toluene solution of a 4/1 mixture of sorbitan sesquioleate and POE sorbitan trioleate, and emulsify for 5 minutes with Homomixer, to prepare a W/O type emulsion.

Pour this emulsion into 1500 mL of an aqueous solution mixture of 0.6 mol/L of ammonium sulfate, 0.68 mol/L of sodium dihydrogenophosphate and 0.12 mol/L of disodium hydrogenophosphate. Agitate for 1 hour and let it rest for 1 night. Then carry out the solid/liquid separation by centrifugation, then, filter, water wash and dry at 150°C.

In this way 28.8 g of microcapsules are obtained, enclosing 16.52% in weight of 4,4'-dihydroxydibenzoylmethane in spherical microparticles made principally of silica, and having a mean grain diameter of 1.2  $\mu\text{m}$ .

##### Implementation example 5

Example of implementation of the preparation process of 4-hydroxy-4'-methoxydibenzoylmethane microcapsules of implementation example 2.

Dissolve 5.0 g of 4-hydroxy-4'-methoxydibenzoylmethane in 200 mL of a sodium silicate No. 1 0.75 mol/L solution, then pour this aqueous solution into 350 mL of a 6% n-hexane solution of a 3/1 mixture of sorbitan sesquioleate and POE sorbitan trioleate, and emulsify for 5 minutes with Homomixer, to prepare a W/O type emulsion.

Pour this emulsion into 1200 mL of an aqueous solution mixture of 1.25 mol/L of sodium dihydrogenophosphate and 0.25 mol/L of disodium hydrogenophosphate, agitate for 1 hour and then apply the same protocol as for implementation example 4.

In this way 22.8 g of microcapsules are obtained, enclosing 18.93% in weight of 4-hydroxy-4'-methoxydibenzoylmethane in spherical microparticles made principally of silica, and having a mean grain diameter of 1.3  $\mu\text{m}$ .

##### Implementation example 6

Example of implementation of the preparation process of the 2,4'-dihydroxydibenzoylmethane microcapsules of implementation example 3.

Dissolve 8.0 g of 2,4'-dihydroxydibenzoylmethane in 250 mL of a sodium silicate No. 1 0.8 mol/L solution, then pour this aqueous solution into 400 mL of a 5% benzene solution of a 6/1 mixture of sorbitan monooleate and POE sorbitan monooleate, and emulsify for 5 minutes with Homomixer, to prepare an O/W type

emulsion.

Pour this emulsion into 1500 mL of an aqueous solution mixture of 0.6 mol/L of ammonium sulfate, 0.70 mol/L of sodium dihydrogenophosphate and 0.1 mol/L of disodium hydrogenophosphate, agitate for 1 hour and then apply the same protocol as for implementation example 4.

In this way 30.8 g of microcapsules are obtained, enclosing 22.93% in weight of 2,4'-dihydroxydibenzoylmethane in spherical microparticles made principally of silica, and having a mean grain diameter of 1.7  $\mu\text{m}$ .

#### Examples of implementation of cosmetics

The microcapsules of the type described above can be incorporated in cosmetics, drugs etc. with the aim of preventing the deleterious effects of UV radiation for the skin.

The dosage of the microcapsules in the cosmetic, while varying according to the nature of the cosmetic, is selected usually, according to the weight of the dibenzoylmethane derivative, preferably between 0.1 and 20% in weight, and more preferably between 0.5 and 10 % in weight.

The cosmetic according to the invention is prepared with incorporation by the usual methods of the said microcapsules into known cosmetic bases. It can take all cosmetic forms: creams, solutions, sticks, milks, foundation, pomades, etc.

By judiciously selecting and combining microcapsules and cosmetic bases, it is in fact possible to prepare all sorts of cosmetics with a UV filtering power, from the basic cosmetic - cosmetic oils made of oil bases, fatty creams and milks made mainly of oil bases, non-fatty creams and milks made mainly of water, water-based toilet waters, etc., - to make-up cosmetics with all their specialties - foundation, fat-based lipsticks etc.

There follows a description of examples of execution of the cosmetic according to the invention.

#### Implementation example 7

Example of implementation of powder make-up incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)

(1)	Microcapsules (IE-1)	25.0
(2)	Talc	q.s.f. 100
(3)	Mica	30.0
(4)	Titanium-Mica	1.0
(5)	Titanium oxide	8.0
(6)	Iron sesquioxide	0.7
(7)	Iron oxide yellow	1.8
(8)	Iron oxide black	0.2

(9) Crystalline cellulose	0.2
(10) Methylpolysiloxane	4.0
(11) Liquid paraffin	3.0
(12) Perhydrosqualene	4.0
(13) Perfume	q.s.
(14) Preservative, antioxidant	traces

IE = implementation example

The cosmetic can be prepared as follows. Carefully mix (1)-(9) in a Henschel mixer and add uniformly the mixture of the other ingredients, then mill in breaker and mold by compression. The cosmetic produces an impression of transparency and displays adhesion. It can be applied in a thin uniform layer on the skin.

It has a very powerful UV screen power.

Unlike mineral pigment-based cosmetics of the prior art, it does not produce a white film.

It gives a velvety sensation on use and a good cosmetic performance.

#### Implementation example 8

Example of implementation of oil make-up incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)

(1) Beeswax	11.0
(2) Ceresine	1.0
(3) Vaseline	3.0
(4) Perselin oil	28.0
(5) Perhydrosqualene	2.0
(6) Isostearic acid	4.0
(7) Titanium oxide	28.0
(8) Titanium-Mica	4.0
(9) Talc	5.0
(10) Iron sesquioxide	1.2
(11) Iron oxide yellow	3.1
(12) Iron oxide black	0.3
(13) Microcapsules (IE-2)	10.0
(14) Perfume	q.s.
(15) Preservative, antioxidant	traces

The cosmetic can be prepared as follows: Add part of (4) to (7) - (13) and process in cylinder (pigment fraction). Mix and dissolve the other ingredients while

heating, then add the pigment fraction and disperse uniformly with the Homomixer. Then bring to 50°C while agitating.

The cosmetic has a very powerful UV screen power. It gives remarkable sensations on use and impression of transparency.

It is remarkably free of the white film and offers a good cosmetic performance.

#### Implementation example 9

Example of implementation of a W/O cream incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)

(1)	Solid paraffin	5.0
(2)	Beeswax	5.0
(3)	Microcrystalline wax	10.0
(4)	Vaseline	10.0
(5)	Perhydrosqualene	35.0
(6)	POE Sorbitan monolaureate (20)	1.0
(7)	Sorbitan sesquioleate	5.0
(8)	Microcapsules (IE-1)	10.0
(9)	Purified water	q.s.f. 100
(12)	Perfume	q.s.
(13)	Preservative, antioxidant	traces

The cosmetic can be prepared as follows. Add (8) to (9) then bring to and maintain at 80°C (water-phase). Mix and dissolve, heating with the other ingredients, and keep at 80°C (oil phase). After having dispersed uniformly with the Homomixer (8), in the water-phase, add the water-phase to the oil phase and emulsify uniformly in the Homomixer. Agitate while cooling.

The cosmetic has an excellent UV screen power. It guarantees better tolerance than prior cosmetics.

It can be applied in a thin uniform layer on the skin. It displays adhesion, and remarkable sensations on use and impression of transparency.

It is remarkably free of the white film and gives a good cosmetic performance.

#### Implementation example 10

Example of implementation of an O/W cream incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)

(1)	Beeswax	10.0
(2)	Stearyl alcohol	5.0

(3)	Hydrogenated lanolin	9.0
(4)	Perhydrosqualene	33.0
(5)	Glycerol monostearate	2.0
(6)	POE Sorbitan monolaureate (20)	2.0
(7)	Propylene glycol	5.0
(8)	Microcapsules (IE-2)	10.0
(9)	Purified water	q.s.f. 100
(10)	Perfume	q.s.
(11)	Preservative, antioxidant	traces

The cosmetic can be prepared as follows: Add (7) and (8) to (9) then bring to and maintain at 70°C (water-phase). Mix and dissolve, heating with the other ingredients, and keep at 70°C (oil phase). After having dispersed uniformly with the Homomixer (8), in the water-phase, add the water-phase to the oil phase and emulsify uniformly in the Homomixer. Agitate while cooling.

The cosmetic has an excellent UV screen power. It guarantees better tolerance than prior cosmetics.

It can be applied in a thin uniform layer on the skin. It displays adhesion, and remarkable sensations on use and impression of transparency.

It is remarkably free of the white film and gives a good cosmetic performance.

#### Implementation example 11

Example of implementation of a lip cream incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)

(1)	Microcapsules (IE-1)	8.0
(2)	Candelilla wax	3.0
(3)	Ceresine	15.0
(4)	[ <i>unknown ingredient</i> ]	5.0
(5)	Octyldodecanol	7.0
(6)	Diisostearyl malate <sup>3</sup>	35.0
(7)	Glycerol Tri-2-ethylhexanoate	22.0
(8)	Neopentyl glycol dioctanoate	4.8
(9)	Perfume	q.s.
(10)	Preservative, antioxidant	traces

The cosmetic can be prepared as follows: Add (1) to part of (6), then process in tricylinder (pigment fraction). Mix and dissolve the other ingredients while heating,

---

<sup>3</sup> Translator's note: Under reserve. The Japanese term probably has a misprint.

add the pigment fraction and disperse uniformly with the Homomixer. Then pour into a stick mold, cool quickly and enclose in a case.

The cosmetic has an excellent UV screen power. It guarantees better tolerance than the prior cosmetics.

It can be applied in a thin uniform layer on the lips. It displays remarkable sensations on use and impression of transparency.

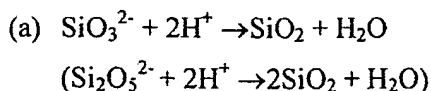
#### [Effects of the Invention]

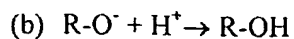
- (a) The microcapsules according to the invention, since they enclose the dibenzoylmethane derivative (UV filter) in spherical microparticles made of silica and having a mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu\text{m}$ , do not place the UV filter in direct contact with the skin. This has the significant effect of diminishing skin irritation and considerably improving tolerance in relation to the UV filters of the prior art.

In consequence the cosmetics containing this type of microcapsules are in themselves less irritating for the skin.

- (b) The effect of the powder form of the microcapsules is to facilitate their incorporation, including with the cosmetic bases which do not lend themselves well to incorporation of the UV filters of the prior art.
- (c) The spherical form of the microcapsules has the effect of making the cosmetic containing them incomparably easier to spread than the prior mineral pigment based products, and thus of allowing its application in a thin uniform layer, without thick deposits and heaviness on the skin.
- (d) Since the spherical microparticles forming the outside film of the microcapsules are made of silica, which possesses a refraction index almost equal to that of the lipid soluble cosmetic bases, the manifestations linked to light diffusion (while film, etc.), which affect the previous titanium oxide based cosmetics, can be avoided.
- (e) The cosmetic according to the invention acquires a remarkable impression of transparency and density (filling density) in pressing as well as good cosmetic performance.
- (f) The microcapsule preparation process according to the invention, in that it consists of dissolving a dibenzoylmethane derivative in an aqueous solution of an alkali metal salt of silicic acid, mixing the aqueous solution obtained with an organic solvent in order to obtain a W/O type emulsion, then mixing with said emulsion an acid aqueous solution that can form insoluble precipitates in the water by neutralization of the alkali solutes of said alkali metal salt of silicic acid and dibenzoylmethane derivative, allows preparation of the microcapsules in which the dibenzoylmethane derivative is enclosed in spherical microparticles made principally of silica.

In particular, the fact that in the precipitation interface process:





(R designates the dibenzoylmethane skeleton), reaction (a) progresses more rapidly than reaction (b) guarantees that the dibenzoylmethane derivative is in fact trapped inside the spherical microparticles and consequently allows sure preparation of the microcapsules.

#### **4. Brief description of the drawings**

Fig. 1 illustrates the preparation process of the microcapsules.

Fig. 2 presents the UV absorption spectrum of the examples of implementation of the microcapsules.

Fig. 3 presents the results of the sliding friction test of the examples of implementation of the microcapsules.



### Translation of the Illustrations

- [1] (a)
- [2] (b)
- (3) (c)
- [4] Absorbance
- [5] Wavelength (nm)
- [6] A: microcapsules of implementation example 1  
B: microcapsules of implementation example 2  
C: microcapsules of implementation example 3  
D: spherical silica microparticles (mean diameter: 1.2  $\mu\text{m}$ )  
E: Talc
- [7] Tensile stress (g)
- [8] Talc
- [9] Sericite
- [10] Titanium oxide
- [11] Iron sesquioxide
- [12] Nylon powder
- [13] A: microcapsules of implementation example 1  
B: microcapsules of implementation example 2  
C: microcapsules of implementation example 3

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-251240

⑬ Int. Cl. <sup>3</sup>

B 01 J 13/02

A 61 K 7/00

C 09 K 3/00

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月9日

T

7306-4C

6971-4C

7327-4H

-8317-4G

104

B 01 J 13/02

L

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 紫外線吸収剤内包マイクロカプセル及びその製造方法並びにそのマイクロカプセルを含有する化粧料

⑯ 特 願 平1-72234

⑰ 出 願 平1(1989)3月24日

⑱ 発 明 者 島 居 滋 信 大阪府高槻市淀の原町50-1

⑲ 出 願 人 ビアス株式会社 大阪府大阪市北区豊崎3丁目21番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 藤 本 昇

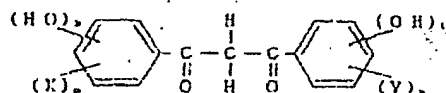
① 発明の名称

1. 発明の名称

紫外線吸収剤内包マイクロカプセル及びその製造方法並びにそのマイクロカプセルを含有する化粧料

2. 特許請求の範囲

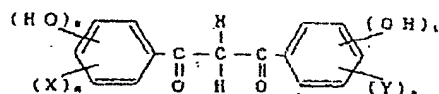
1. 一般式



(式中 m 個の X 及び n 個の Y は各々同一又は異なる炭素数 1～18 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、又はハロゲンを示し、且つ m 及び n は 0～3 の整数を示し、k+1 は 1～4 の整数を示す) で表されるジベンゾイルメタン誘導体を、シリカを主成分とする平均粒径が 0.1～30 μm の球状微粒子中に内包せしめたことを特徴とする紫外線吸収剤内包

マイクロカプセル。

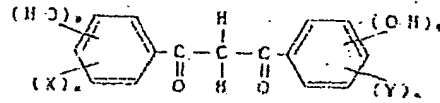
2. 一般式



(式中 m 個の X 及び n 個の Y は各々同一又は異なる炭素数 1～18 のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、又はハロゲンを示し、且つ m 及び n は 0～3 の整数を示し、k+1 は 1～4 の整数を示す) で表されるジベンゾイルメタン誘導体を、アルカリ金属のケイ酸塩水溶液中に溶解し、その水溶液と、水及び前記ジベンゾイルメタン誘導体に対する溶解度が 5% 以下の有機溶媒とを混合して W/O 型乳濁液とし、次に前記アルカリ金属のケイ酸塩及びジベンゾイルメタン誘導体のアルカリ溶解物との中和反応により水不溶性凝集を生成しうる酸性水溶液を前記乳濁液と混合し、

その後、必要に応じて濾過、水洗、乾燥することにより、前記ジベンゾイルメタン誘導体を、シリカを主成分とする平均粒径が0.1~30 $\mu$ mの球状微粒子中に内包せしめて製造することを特徴とする紫外線吸収剤内包マイクロカプセルの製造方法。

### 3. 一般式



(式中m個のX及びn個のYは各々同一又は異なる炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、又はハロゲンを示し、且つm及びnは0~3の整数を示し、k+1は1~4の整数を示す)で表されるジベンゾイルメタン誘導体を、シリカを主成分とする平均粒径が0.1~30 $\mu$ mの球状微粒子中に内包せしめたマイクロカプセルを含有してなるこ

そで、このような種々の問題点を解決するために、従来より種々の紫外線吸収剤が開発されており、たとえば化粧品等にも含有されている。

とりわけ、化粧品の場合には皮膚に対する紫外線遮断の要請が大であり、従って、上記紫外線吸収剤(主として有機系のもの、たとえばパラアミノベンゾエート誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、シナメート誘導体等)の他、たとえば紫外線を反射しうる二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機顔料を含有させることによって紫外線の経皮吸収を防止する化粧品も市販されている。

(発明が解決しようとする課題)

(イ)しかしながら、上記有機系の紫外線吸収剤を含有した化粧料の場合には、その紫外線吸収剤の化粧品基剤に対する相溶性や使用感が必ずしも良好なものではなかった。

さらに、皮膚に塗布した場合、紫外線吸収剤自体が皮膚に刺激を与える他、このような紫外線吸収剤が光エネルギーを吸収した場合におい

とを特徴とする化粧料。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセルと、そのマイクロカプセルの製造方法、並びにその紫外線吸収剤内包マイクロカプセルを含有する化粧料に関するものである。

(従来の技術)

周知のように、紫外線は皮膚に対して種々の影響をもたらすことが知られている。

すなわち、UV-B領域(290~320nm)の紫外線は、皮膚に红斑や水疱を生ぜしめ、炎症後に皮膚の黒化をもたらす。

又、UV-A領域(320~400nm)の紫外線は、红斑こそほとんど生じさせないものの、黒化をもたらす点ではUV-Bの紫外線の場合と同様である。

さらに、紫外線は、皮膚にシミ、ソバカス等の色素沈着を生じさせ、或いは皮膚の老化、変性をもたらす。

ても皮膚に一過性の刺激を与えるという問題があった。

いずれにしても、従来の紫外線吸収剤を含有する化粧料は、上記のようないずれかの問題点を具有していたために、実際に皮膚に使用するに際しては特定の種類のものに制限されていた。

(ロ)一方、上記無機顔料を含有する化粧料の場合には、皮膚に対する刺激等については問題はないが、本来的に紫外線吸収効果を予定して化粧料に含有されたものではないため、紫外線を十分に遮断できず、紫外線の経皮吸収を防止できないという欠点がある。

特に、可視光線を遮断する顔料の粒子径(粒子径が比較的大きいもの)の無機顔料を含有する化粧料は、紫外線での吸収が弱い。

これに対して、微粒子の二酸化チタンを配合した場合、その光散乱効果により、紫外線の遮断効果は得られるが、逆に上記光の散乱によって肌が白っぽく浮いた感じになる。しかも、肌への付着性が悪く、延展性に欠けるため、肌

取返ったく付着し、従っていわゆるマークアップの状態が透明感のない仕上がりとなる。

いづれにしても、従来では、紫外線の経皮吸収を防止し、しかも皮膚に対する安全性や相溶性等の種々の条件を充足する化粧料はほとんど開発されていなかったものである。

本発明は、上述のような問題点をすべて解決するためになされたもので、皮膚に有害な紫外線の吸収及び遮断効果が良好で皮膚への紫外線の経皮吸収を防止し、しかも、安全性、皮膚への付着力、延展性に優れ、且つ使用感、透明感に優れた化粧料を提出することを課題とするものである。

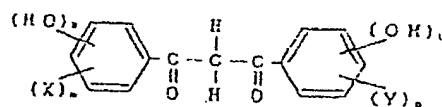
(課題を解決するための手段)

本発明者等は、このような課題を解決するために鋭意研究を行った結果、ある種の有機系紫外線吸収剤を、ある種の無機系球状微粒子に内包せしめてマイクロカプセル化し、これを化粧料に配合すると、上記課題がすべて解決されることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、上記課題解決のために、

紫外線吸収剤内包マイクロカプセル、及びそのマイクロカプセルの製造方法、並びにそのマイクロカプセルを含む化粧料となされたもので、マイクロカプセルとしての特徴は、

一般式



(式中m個のX及びn個のYは各々同一又は異炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、又はハロゲンを示し、且つm及びnは0~3の整数を示し、k+1は1~4の整数を示す)で表されるジベンゾイルメタン誘導体を、シリカを主成分とする平均粒径が0.1~30 $\mu$ mの球状微粒子中に内包せしめたことにある。

又、マイクロカプセルの製造方法としての特徴は、上記化学構造を有するジベンゾイルメタン誘導体を、アルカリ金属のケイ酸塩水溶液中に溶解

し、その水溶液と、水及び前記ジベンゾイルメタン誘導体に対する溶解度が5%以下の有機溶媒とを混合してW/O型乳剤とし、次に前記アルカリ金属のケイ酸塩及びジベンゾイルメタン誘導体のアルカリ溶解物との中和反応により水不溶性沈澱を生成しうる酸性水溶液を前記乳剤と混合し、その後、必要に応じて濾過、水洗、乾燥することにより、前記ジベンゾイルメタン誘導体、シリカを主成分とする平均粒径が0.1~30 $\mu$ mの球状微粒子中に内包せしめて製造することにある。

さらに、化粧料としての特徴は、上記のようなマイクロカプセルを含むことにある。

尚、上記一般式で表されるジベンゾイルメタン誘導体としては、たとえば次のものが挙げられる。

- (イ) 4, 4'-ジヒドロキシジベンゾイルメタン
- (ロ) 4-ヒドロキシ-4'-メトキシジベンゾイルメタン
- (ハ) 2, 4'-ジヒドロキシジベンゾイルメタン

- (ニ) 2, 4-ジヒドロキシ-4'-メトキシジベンゾイルメタン
- (ホ) 2, 4-ジヒドロキシジベンゾイルメタン
- (ヘ) 4-ヒドロキシジベンゾイルメタン
- (ト) 2, 4, 4'-トリヒドロキシジベンゾイルメタン
- (チ) 4-ヒドロキシ-4'-メチルジベンゾイルメタン
- (リ) 2, 4-ジヒドロキシ-4'-クロルジベンゾイルメタン
- (ス) 4-ヒドロキシ-4'-クロルジベンゾイルメタン
- (ル) 2, 4'-ジヒドロキシ-4'-メトキシジベンゾイルメタン
- (ヲ) 4-ヒドロキシ-3'-カルボキシジベンゾイルメタン

ただし、本発明におけるジベンゾイルメタン誘導体の種類は上記(イ)~(ヲ)に限定されるものではない。

さらに、本発明の上記マイクロカプセルの製造

方法において、アルカリ金属のケイ酸塩としては、たとえばJIS1号ケイ酸ナトリウム、JIS2号ケイ酸ナトリウム、JIS3号ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム ( $K_2O \cdot nSiO_2$ ,  $n=2 \sim 3.8$ ) 等が例示される。

又、上記製造方法に用いる有機溶媒としては、 $n$ -ヘキサン、デカン、オクタン等の脂肪族飽和炭化水素、又はトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、さらにはシクロヘキサン等の脂環式炭化水素等が挙げられる。

これら各溶媒は、勿論1種単独で、又は2種以上併用して使用することができる。

さらに、該製造方法に用いる乳化剤としては、好ましくはHLB値が3.5 ~ 6.0 の範囲内にある非イオン界面活性剤の使用ができる。代表的なものとして、たとえばソルビタンセスキオレート、ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等がある。

さらに、該製造方法に用いる酸性水溶液として

は、硫酸イオンやリン酸イオン等、多価陰イオンを含有するものが好ましい。たとえば上記ジベンゾイルメタン誘導体が4、4'-ジヒドロキシジベンゾイルメタン、4'-ジヒドロキシジベンゾイルメタン等の場合には、反応終了後のpHが6付近である酸性水溶液が好ましく、又、その濃度は1.5 vol%程度が好ましい。

ただし、上記アルカリ金属のケイ酸塩、有機溶媒、乳化剤、酸性水溶液等の種類は上記のものに限定されない。

(作用)

#### (1) 調製機構に関して

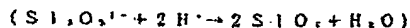
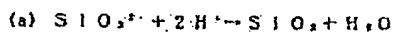
第1図は本発明のマイクロカプセルの微粒子生成過程を示す説明図である。

先ず、ジベンゾイルメタン誘導体をアルカリ金属のケイ酸塩水溶液中に溶解し、その水溶液と有機溶媒とを混合すると、第1図(A)に示すように、上記ジベンゾイルメタン誘導体とアルカリ金属のケイ酸塩水溶液との混合液を分散質1とし、有機溶媒を分散媒2とするW/O型

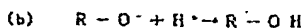
乳濁液が調製される。

次に、この乳濁液を上記酸性水溶液と混合する。

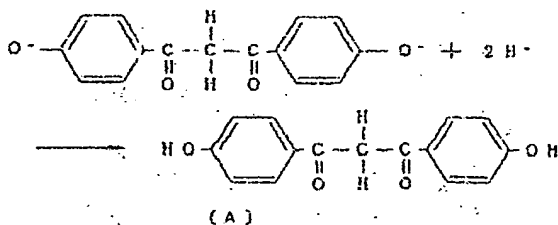
このとき、上記分散質1と酸性水溶液との界面において次の化学反応が生ずる。



及び



(ここでRはジベンゾイルメタン骨格を示す)



尚、上記(a)の反応において、Rがたとえば

4, 4'-ジヒドロキシジベンゾイルメタンの場合は、上記(A)のような反応となる。

本発明における界面の化学反応は、上記の反応式のように反応し、この2つの化学反応が同時進行する共注反応である。

しかしながら、反応速度の面で(a)の反応が(b)の反応より速く進行するため、先ず、上記界面においてシリカの薄層3が形成され、その後時間の経過とともに、界面反応が内水相の内側に行き、ジベンゾイルメタン誘導体の生成物4がシリカに内包された状態でマイクロカプセル5が製造されることとなるのである。

#### (2) 内包されたジベンゾイルメタン誘導体の溶出防止

上記反応機構で得られたシリカを主成分とする球状微粒子中にジベンゾイルメタン誘導体を内包せしめたマイクロカプセルには、多量の付着水分が含まれているため、ジベンゾイルメタン誘導体が変質しない程度に100℃以上の高温で乾燥することが好ましい。この操作によって、

内包されたジベンゾイルメタン誘導体の溶出が極力抑制されることとなるのである。

又、その後、必要に応じてシリコンオイル処理等の公知の表面処理を行うことも可能であり、内包されたジベンゾイルメタン誘導体の溶出が抑制される。

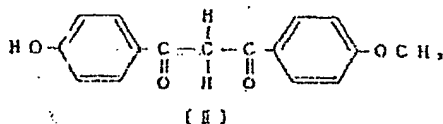
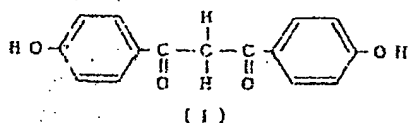
(実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。

(マイクロカプセルの実施例)

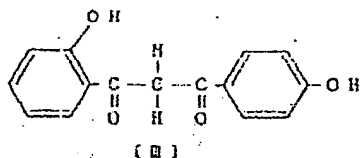
#### 実施例1

本実施例は、本発明におけるジベンゾイルメタン誘導体の一例である4, 4'-ジヒドロキシジベンゾイルメタンを内包するマイクロカプセルについての実施例である。



#### 実施例3

本実施例は、本発明におけるジベンゾイルメタン誘導体の一例である2, 4'-ジヒドロキシジベンゾイルメタンを内包するマイクロカプセルについての実施例である。



すなわち、本実施例におけるマイクロカプセルは、シリカを主成分とする球状微粒子中に、上記

すなわち、本実施例におけるマイクロカプセルは、シリカを主成分とする球状微粒子中に、上記(I)式の4, 4'-ジヒドロキシジベンゾイルメタンを16.52重量%内包して構成されたもので、その平均粒子径は1.2μmである。

尚、本実施例のマイクロカプセルの走査電子顕微鏡写真を別紙参考写真に示す。走査電子顕微鏡としては、日本電子製のJSM-T220Aを用い、加速電圧30KV、倍率10000倍で撮影した。

#### 実施例2

本実施例は、本発明におけるジベンゾイルメタン誘導体の一例である4'-ヒドロキシ-4'-メトキシジベンゾイルメタンを内包するマイクロカプセルについての実施例である。

すなわち、本実施例のマイクロカプセルは、シリカを主成分とする球状微粒子中に、下記(II)式の4'-ヒドロキシ-4'-メトキシジベンゾイルメタンを18.93重量%内包して構成されたもので、その平均粒子径は1.3μmである。

(III)式で示す2, 4'-ジヒドロキシジベンゾイルメタンを22.93重量%内包して構成されたもので、その平均粒子径は1.7μmである。

尚、本発明のマイクロカプセルの粒子径は上記各実施例に限定されるものではなく、要は、そのマイクロカプセルの外壁を構成する球状微粒子の平均粒子径が0.1~30μmに形成されていればよい。

#### 実施例

上記実施例1~3のマイクロカプセルについて紫外線吸収スペクトルを測定し、且つすべり摩擦についての試験を行った。

#### (i) 紫外線吸収スペクトル

局方の白色ワセリン中に上記各実施例の試料粉末を10重量%加え、十分練り込んで分散させ、石英板の間に塗布し、厚み15μmとしてその紫外線吸収スペクトルを測定した。

その結果、第2図に示すように、上記各実施例のマイクロカプセルは、内包するジベンゾイルメタン誘導体の紫外線吸収スペクトルに相当

する吸収スペクトルを示し、証成吸収との関係で問題となる波長域に対して十分な吸収能を示している。

## (2) すべり膜層

上記各実施例の試料を磨る板ガラスの上に布く塗布し、さらにその上に200 gの分銅をのせた平らなガラス板を覆き、バネばかりで水平に引いたとき、滑っている時点での引っ張り荷重の大きさを測定し、第3図のように描グラフで示した。

その結果、一般の化粧品に含有されているタルク、セリサイト、ベンガラ、酸化チタンと比較してすべり膜層が小さいことが認められた。

これは、マイクロカプセルが真球状を呈しているの、上記タルク等と比べ、ローリング効果（転動性）が良好であるためと推察される。

（マイクロカプセルの製造方法の実施例）

### 実施例4

本実施例は、上記実施例1の4, 4'-ジヒドロキシベンゾイルメタンを内包するマイクロカ

プセルを製造する方法についての実施例である。

まず、4, 4'-ジヒドロキシベンゾイルメタン5.0 gを、0.8 mol/lの1号ケイ酸ナトリウム溶液250 mlに溶解し、この水溶液をソルビタンセスキオレートとポリオキシエチレンソルビタントリオレートとの混合物（混合比4:1）の5%トルエン溶液400 mlに注ぎ、5分間ホモミキサーで乳化し、W/O型乳液を調製する。

次に、この乳液を0.6 mol/l硫酸アンモニウム、0.68 mol/lリン酸二水素ナトリウム及び0.12 mol/lリン酸水素二ナトリウムの混合水溶液1500 ml中に注入し、1時間攪拌し、1晩静置する。その後、遠心分離により固液分離した後、濾過、水洗し、150℃で乾燥を行う。

これによって、シリカを主成分とする球状微粒子中に4, 4'-ジヒドロキシベンゾイルメタンを16.52重量%内包する平均粒子径1.2 μmのマイクロカプセル28.8 gを得た。

### 実施例5

本実施例は、実施例2の4-ヒドロキシ-4'

メトキシベンゾイルメタンを内包するマイクロカプセルを製造する方法についての実施例である。

まず、4-ヒドロキシ-4'-メトキシベンゾイルメタン5.0 gを、0.75 mol/lの1号ケイ酸ナトリウム溶液200 mlに溶解し、この水溶液をソルビタンセスキオレートとポリオキシエチレンソルビタントリオレートとの混合物（混合比3:1）の6%n-ヘキサン溶液350 mlに注ぎ、5分間ホモミキサーで乳化し、W/O型乳液を調製する。

次に、この乳液を1.25 mol/lリン酸二水素ナトリウムと0.25 mol/lリン酸水素二ナトリウムとの混合水溶液1200 ml中に注入し、1時間攪拌し、その後、上記実施例4と同様の操作を行い、シリカを主成分とする球状微粒子中に4-ヒドロキシ-4'-メトキシベンゾイルメタンを18.93重量%内包する平均粒子径1.3 μmのマイクロカプセル22.8 gを得た。

### 実施例6

本実施例は、実施例3の2, 4'-ジヒドロキシベンゾイルメタンを内包するマイクロカプセルを製造する方法についての実施例である。

まず、2, 4'-ジヒドロキシベンゾイルメタン8.0 gを、0.8 mol/lの1号ケイ酸ナトリウム溶液250 mlに溶解し、この水溶液をソルビタンセスキオレートとポリオキシエチレンソルビタンモノオレートとの混合物（混合比6:1）の5%ベンゼン溶液400 mlに注ぎ、5分間ホモミキサーで乳化し、W/O型乳液を調製する。

次に、この乳液を0.6 mol/l硫酸アンモニウム、0.70 mol/lのリン酸二水素ナトリウム、及び0.1 mol/lリン酸水素二ナトリウムの混合水溶液1500 ml中に注入し、1時間攪拌する。その後、上記実施例4と同様の操作を行い、シリカを主成分とする球状微粒子中に2, 4'-ジヒドロキシベンゾイルメタンを22.93重量%内包する平均粒子径1.7 μmのマイクロカプセル30.8 gを得た。

（化粧料の実施例）

上記のようなマイクロカプセルは、皮膚に対す

る成分の溶解性を防止する目的で化粧料、洗顔品等に配合することが出来る。

本発明のマイクロカプセルの化粧料への配合量は、化粧料の種類によっても異なるが、一般にはジベンゾイルメタン誘導体として0.1～20重量%、とりわけ0.5～10重量%になるようにするのが好ましい。

本発明の化粧料は、上記のようなマイクロカプセルを常法により公知の化粧料基剤に配合し、クリーム、乳液、スティック、乳液、ファンデーション、お香等の種々の剤型にすることにより調製される。

すなわち、上記のようなマイクロカプセルを化粧料基剤に配合して選択使用することにより、オイル基剤の化粧料、多量にオイル基剤を配合する油性クリーム、油性乳液、水を多量に配合する親油性クリームや親油性乳液、水ベースの化粧水等の基剤化粧品から油剤を基剤とするファンデーションやリップスティック等の各種ノーキャップ化粧料に至るまで、紫外線吸収効果を有するあらゆる

形態の化粧料を製造することが可能となる。

次に、本発明の化粧料の実施例について説明する。

#### 実施例1

本実施例は、本発明のマイクロカプセルをいわゆるパウダーファンデーションに配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

成分	重量%
① 実施例1のマイクロカプセル	25.0
② タルク	微量
③ マイカ	30.0
④ 雲母チタン	1.0
⑤ 酸化チタン	8.0
⑥ ベンガラ	0.7
⑦ 貴酸化鉄	1.8
⑧ 黒酸化鉄	0.2
⑨ 結晶セルロース	0.2
⑩ メチルポリシロキサン	4.0

- ⑪ 流動パラフィン 3.0
- ⑫ ステアリン 4.0
- ⑬ 香料 微量
- ⑭ 防湿剤、酸化防止剤 微量

本実施例の化粧料を製造する場合には、上記①～⑭をヘンシェルミキサーでよくかき混ぜながらこれにその他の成分を混合したものを均一に加え、粉砕機で処理し、圧縮成形することによって製造される。

本実施例の化粧料は、透明感、密着性があり、肌に密く均一に付着することが可能であった。

又、紫外線遮断効果が極めて大であることが認められた。

しかも、従来の無機顔料を配合した化粧料のように、白っぽさが際立ることもない。

さらに、ソフトな使用感が得られるとともに、化粧持続性も良好であった。

#### 実施例2

本実施例は、本発明のマイクロカプセルを油性ファンデーションに配合した化粧料についての実

施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

成分	重量%
① ミツロウ	11.0
② セレシン	1.0
③ ワセリン	3.0
④ パーセリンオイル	28.0
⑤ ステアリン	2.0
⑥ イソステアリン酸	4.0
⑦ 酸化チタン	28.0
⑧ 雲母チタン	4.0
⑨ タルク	5.0
⑩ ベンガラ	1.2
⑪ 貴酸化鉄	3.1
⑫ 黒酸化鉄	0.3
⑬ 実施例2のマイクロカプセル	10.0
⑭ 香料	微量
⑮ 防湿剤、酸化防止剤	微量

本実施例の化粧料を製造するには、先ず、①～



⑤を④の一部に加え、ローラーで起塵する（原料部）。又、他の部分を混合し、加熱融解した後、上記原料部を加えてホモミキサーで均一に分散する。分散後、かさねながら50℃まで冷却する。

本実施例の化粧料は、紫外線遮断効果が大きく、使用感、透明感が優れている。

又、白さの浮き防止効果も優れており、化粧持続性も良好であった。

#### 実施例9

本実施例は、本発明のマイクロカプセルをW/O型クリームに配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

成分	重量%
① 間形パラフィン	5.0
② ミツロウ	5.0
③ ミツロクリステリンワックス	10.0
④ ワセリン	10.0
⑤ ステワラン	35.0

#### 実施例10

本実施例は、本発明のマイクロカプセルをO/W型クリームに配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

成分	重量%
① ミツロウ	10.0
② ステアリルアルコール	5.0
③ 水添ラノリン	8.0
④ ステワラン	33.0
⑤ グリセリンモノステアレート	2.0
⑥ ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノラウレート	2.0
⑦ プロピレングリコール	5.0
⑧ 実施例2のマイクロカプセル	10.0
⑨ 精製水	残量
⑩ 香料	適量
⑪ 防腐剤、酸化防止剤	適量

本実施例の化粧料を製造するには、先ず、⑥に

⑥ ポリオキシエチレン(20)	
ソルビタンモノラウレート	1.0
⑦ ソルビタンセスキオレート	5.0
⑧ 実施例1のマイクロカプセル	10.0
⑨ 精製水	残量
⑩ 香料	適量
⑪ 防腐剤、酸化防止剤	適量

本実施例の化粧料を製造するには、先ず、⑥に⑥を加え、加熱して80℃に保つ（水相）。又、他の成分を混合し、加熱融解して80℃に保つ（油相）。ホモミキサーで水相中の⑥を均一に分散させた後、油相に水相を加え、ホモミキサーで均一に乳化し、その乳化後に冷却しながら掻き混ぜることによって上記化粧料が製造される。

本実施例の化粧料は、紫外線遮断効果に優れ、従来の化粧料と比べて安全性が高い。

又、肌均一に覆く付着し、密着性があり、しかも使用感、透明感が優れている。

又、白さの浮き防止効果も優れており、化粧持続性も良好であった。

⑦及び⑧を加え、加熱して70℃に保つ（水相）。又、他の成分を混合し、加熱融解して70℃に保つ（油相）。ホモミキサーで水相中の⑦を均一に分散させた後、水相に油相を加え、ホモミキサーで均一に乳化し、その乳化後に冷却しながら掻き混ぜることによって上記化粧料が製造される。

本実施例の化粧料は、紫外線遮断効果に優れ、従来の化粧料と比べて安全性が高い。

又、肌均一に覆く付着し、密着性があり、しかも使用感、透明感が優れている。

又、白さの浮き防止効果も優れており、化粧持続性も良好であった。

#### 実施例11

本実施例は、本発明のマイクロカプセルをリップクリームに配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

成分	重量%
① 実施例1のマイクロカプセル	8.0

㉔	ネーシデリラロウ	3.0
㉕	セレシン	15.0
㉖	レジナー	5.0
㉗	オクチルドデカノール	7.0
㉘	ジソステアシルアレート	35.0
㉙	トリ-2-エチルヘキサン酸 グリセリン	22.0
㉚	ジオクタン酸ネオペンチル グリコール	4.8
㉛	香料	適量
㉜	防腐剤、酸化防止剤	微量

本実施例の化粧料を製造するには、先ず、㉔を㉕の一部に加え、3本ローラーで処理し、顔料部とする。次に、他の成分を混合し、加熱融解した後、上記顔料部を加え、ホモミキサーで均一分散させる。そして、分散後に型に流し込んで急冷し、スティック状になったものを容器に装し込み、フレーミングを行う。

本実施例の化粧料は、紫外線遮蔽効果に優れ、従来の化粧料と比べて安全性が高い。

であるため、このようなマイクロカプセルを含有した化粧料の延展性は、無機顔料を含有した従来の化粧料に比べて非常に良好であり、肌に対して厚ぼったく付着することなく薄く均一に付着し、肌に負担をかけることがないという効果がある。

(二) しかも、このような化粧料においては、含有されているマイクロカプセルの外壁を構成する球状微粒子が、化粧料基剤中の油溶剤と光の屈折率が略等しいシリカで構成されているため、従来の酸化チタンを含有する化粧料のように光の散乱に著き肌が白く浮き出たような印象を与えることがないという利点がある。

(ホ) 又、上記のような化粧料は透明感に優れ、プレス光輝性に優れ、化粧持続性が良好であるという利点がある。

(ハ) さらに、本発明の製造方法においては、ジベンゾイルメタン誘導体を、アルカリ金属のケイ酸塩水溶液中に溶解し、その水溶液と有機溶媒とを混合してW/O型乳液とし、次に前記

又、唇に薄く均一に付着し、しかも使用感、透明感が優れている。

(発明の効果)

(イ) 概略のように、本発明のマイクロカプセルは、紫外線吸収剤であるジベンゾイルメタン誘導体を、シリカを成分とする平均粒径が0.1~30 $\mu$ mの球状微粒子中に内包せしめて構成したものなるため、紫外線吸収剤が直接皮膚に接触することがなく、従って皮膚への刺激が軽減されることとなり、その安全性が従来の紫外線吸収剤に比べて大幅に高められることになるという顕著な効果がある。

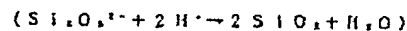
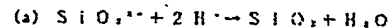
よって、このようなマイクロカプセルを含有した化粧料においても、皮膚に対する刺激緩和効果が得られるという利点がある。

(ロ) 又、マイクロカプセル自体が粉体であるので、従来の紫外線吸収剤の配合が困難であった化粧料基剤に対しても容易に配合することが可能になるという効果がある。

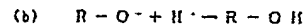
(ハ) さらに、マイクロカプセルが真球状の粉体

アルカリ金属のケイ酸塩及びジベンゾイルメタン誘導体のアルカリ溶解物との中和反応により水不溶性沈澱を生成しうる酸性水溶液を前記乳液と混合してマイクロカプセルを製造する方法なるため、前記ジベンゾイルメタン誘導体は、シリカを主成分とする球状微粒子中に内包されてマイクロカプセルが製造できることとなる。

特に、界面における次の共反応



及び



(ここでRはジベンゾイルメタン骨格を示す)において、上記(a)の反応が(b)の反応より速く進行するため、ジベンゾイルメタン誘導体が球状微粒子中に確実に内包され、従ってマイクロカプセルの製造が容易に行えるという効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はマイクロカプセルの製造過程を示す

説明図。

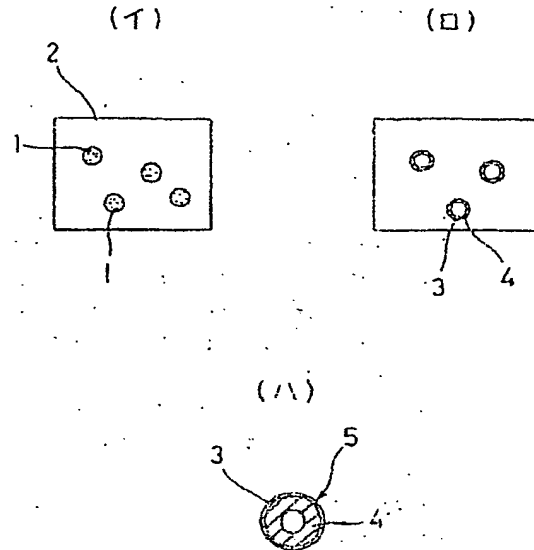
第2図は一実施例のマイクロカプセルの紫外線吸収スペクトルのチャート図。

第3図は一実施例のマイクロカプセルのすべり試験のグラフを示す。

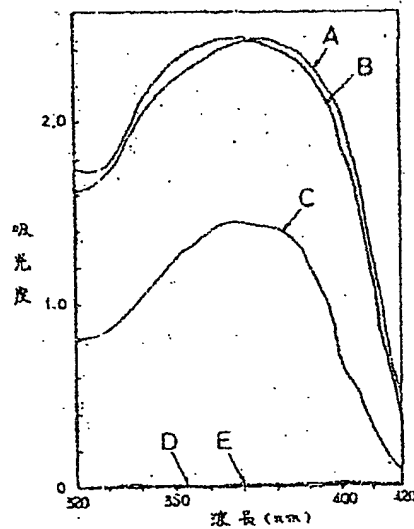
出願人 ビアス株式会社

代理人 弁理士 藤本昇

第1図

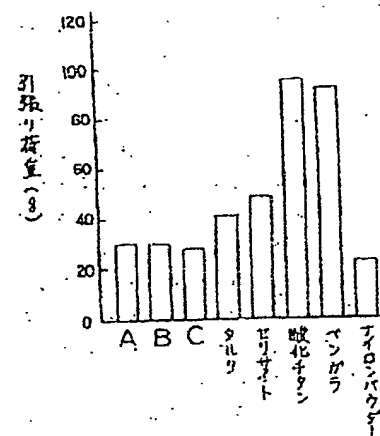


第2図



A: 実施例1のマイクロカプセル  
B: 実施例2のマイクロカプセル  
C: 実施例3のマイクロカプセル  
D: シリカ球状微粒子(平均粒径1.2 μm)  
E: アルミ

第3図



A: 実施例1のマイクロカプセル  
B: 実施例2のマイクロカプセル  
C: 実施例3のマイクロカプセル

特許手続修正書

平成 1年 6月 22日

特許庁長官 吉田 文 昭 様

1. 事件の表示

平成 91年特許第 7223 (特)

2. 発明の名称

紫外線吸収剤内蔵マイクロカプセル及びその製造方法並びにそのマイクロカプセルを含む化粧料

3. 修正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 ビアス株式会社

4. 代理人

住 所 642 大阪市中央区阿倍野 2丁目 6番 8号  
長興コミュニケーションズビル  
電話 (06) 271-7808

氏 名 (7433) 井 堀 士 郎 本 丹

5. 修正命令の日付 日 期

6. 修正により追加する発明の数

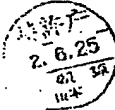
7. 修正の対象

明細書の発明の詳述な説明の欄。

8. 修正の内容

別紙の通り。

方式 特 許 第 7223 (特)



8. 修正の内容

- (1) 明細書第5頁第11行目の「紫外線の経皮吸収を防止する」を「紫外線を遮断する」に修正。
- (2) 明細書第6頁第11行目～第12行目の「遮断できず、紫外線の経皮吸収を防止できない」を「遮断できない」に修正。
- (3) 明細書第7頁第3行目～第4行目の「の経皮吸収を防止し」を「を遮断し」に修正。
- (4) 明細書第7頁第9行目～第10行目の「皮膚への紫外線の経皮吸収を防止し」を削除。
- (5) 明細書第12頁第3行目～第4行目の「4, 4'-ジヒドロキシベンゾイルメタン」を「4, 4'-ジヒドロキシベンゾイルメタン」に修正。
- (6) 明細書第12頁第4行目～第5行目の「4-ジヒドロキシベンゾイルメタン」を「2, 4'-ジヒドロキシベンゾイルメタン」に修正。
- (7) 明細書第19頁第1行目～第2行目の「経皮吸収との関係で問題となる」を削除。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**